

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294483 (Prior Application 7)

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/48
F16C 33/32
F16K 15/04
G11B 19/20

(21)Application number : 2000-111304

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2000

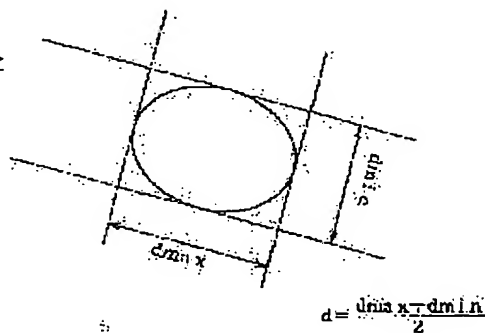
(72)Inventor : NIWA TOMONORI
YOGO TETSUJI

(54) ZIRCONIA CONTAINING CERAMIC BALL, METHOD OF PRODUCING THE SAME, CERAMIC BALL BEARING AND CHECK VALVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zirconia-containing ceramic ball having small void sizes and excellent in durability and to provide a method of producing the same.

SOLUTION: The constitutive ceramic of the zirconia-containing ceramic ball is a zirconia-containing ceramic material which contains a zirconia-based ceramic phase mainly comprising zirconium oxide in an amount of ≥ 10 vol.%. In the zirconia-containing ceramic ball, the size of the maximum void in the voids observed in the region from the surface of the ball up to the thickness of 50 μm in the radial direction in the polished cross section which passes through nearly center is ≤ 3 μm . Such ceramic ball is obtained by sintering a green body whose relative density has been increased to 61% or more by a rolling granulation method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-294483

(P2001-294483A)

(43)公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト*(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/48 | | C 0 4 B 35/48 | Z 3 H 0 5 8 |
| F 1 6 C 33/32 | | F 1 6 C 33/32 | 3 J 1 0 1 |
| F 1 6 K 15/04 | | F 1 6 K 15/04 | B 4 G 0 3 1 |
| G 1 1 B 19/20 | | G 1 1 B 19/20 | E 5 D 1 0 9 |

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2000-111304(P2000-111304)

(22)出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 丹羽 倫規

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 余語 哲爾

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

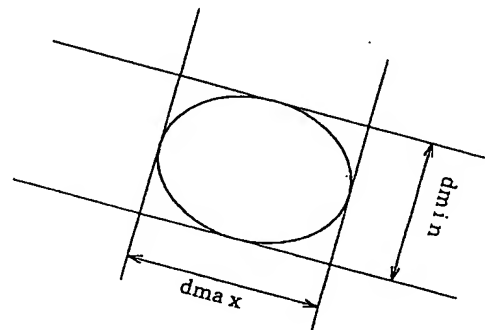
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジルコニア含有セラミックボールとその製造方法、セラミックボールベアリング及びチェックバルブ

(57)【要約】

【課題】 空隙寸法が小さく耐久性に優れたジルコニア含有セラミックボールとその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨断面において、ボール表面から半径方向において厚さ50μmまでの領域内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法を3μm以下とする。このようなセラミックボールは、転動造粒法により相対密度61%以上に高めた成形体を焼成することに製造できる。



$$d = \frac{dmax + dmin}{2}$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨されたボールの断面において、ボール表面から半径方向において厚さ50 μ mまでの領域（以下、表層部領域という）内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法（以下、最大空隙寸法という）が3 μ m以下であることを特徴とするジルコニア含有セラミックボール。

【請求項2】 前記表層部領域における前記最大空隙寸法が2 μ m以下である請求項1記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項3】 前記表層部領域にて観察される寸法1 μ m以上の空隙の累積面積率が1%以下である請求項1又は2に記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項4】 ベアリング用セラミックボールとして構成された請求項1ないし3のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項5】 表面が研磨面とされ、真球度が0.08 μ m以下であり、かつ該研磨面の算術平均粗さRaが0.012 μ m以下である請求項1ないし4のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項6】 チェックバルブ用セラミックボールとして構成された請求項1ないし3のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項7】 前記ジルコニア含有セラミック材料は、前記ジルコニア系セラミック相の体積含有率が60体積%以上である請求項1ないし6のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項8】 前記ジルコニア系セラミック相の安定化成分として、Ca、Y、Ce及びMgの1種又は2種以上を、CaはCaOに、YはY₂O₃に、CeはCeO₂に、MgはMgOにそれぞれ酸化物換算した値にて、ジルコニア系セラミック相中の含有量として合計で1.4～4モル%の範囲にて含有する請求項1ないし7のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項9】 前記ジルコニア系セラミック相は、立方晶系相の存在重量CWと正方晶系相の存在重量TWとの比率CW/TWが1未満である請求項1ないし8のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項10】 前記ジルコニア含有セラミック材料は、前記ジルコニア系セラミック相の残部をなすセラミック相が、アルミナ及び／又は金属カチオン成分がTi、Zr、Nb、Ta及びWの少なくともいずれかである導電性無機化合物を主体に構成される複合セラミック材料である請求項1ないし9のいずれかに記載のジルコニア含有セラミックボール。

【請求項11】 酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相の体積含有率が10体積%以上とな

るように配合・調製された成形用素地粉末を造粒容器内に入れ、該容器内にて前記成形用素地粉末の凝集物を転がしながらこれを球状に成長させることにより、相対密度が61%以上の球状成形体を得る転動造粒成形工程と、

その球状成形体を焼成することにより、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨断面において、ボール表面から半径方向において厚さ50 μ mまでの領域（以下、表層部領域という）内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法（以下、最大空隙寸法という）が3 μ m以下となるジルコニア含有セラミックボールを得る焼成工程と、

を含むことを特徴とするジルコニア含有セラミックボールの製造方法。

【請求項12】 内輪と外輪との間にベアリング転動体として、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨断面において、ボール表面から半径方向において厚さ50 μ mまでの領域（以下、表層部領域という）内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法（以下、最大空隙寸法という）が3 μ m以下であるジルコニア含有セラミックボールが複数個組み込まれたことを特徴とするボールベアリング。

【請求項13】 請求項12記載のボールベアリングと、

そのボールベアリングの外輪及び内輪のうち一方を固定側、他方を回転側として、その回転側となる部材（以下、回転部材という）を回転駆動する駆動部と、前記回転部材と一体的に回転するハードディスクとを備えたことを特徴とするハードディスク駆動機構。

【請求項14】 流体通路が形成されたバルブ本体と、その流体通路内において、流体の一方向の流動を許容し逆方向の流動を阻止するように配置されたボールとを備え、該ボールが、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨断面において、ボール表面から半径方向において厚さ50 μ mまでの領域（以下、表層部領域という）内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法（以下、最大空隙寸法という）が3 μ m以下であるジルコニア含有セラミックボールにて構成されたことを特徴とするチェックバルブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックボールとその製造方法、セラミックボールベアリング及びチェックバルブに関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックボールは金属製のボールと比較して耐摩耗性に優れていることから、ベアリングボールとして使用されている。例えば特開平2000-74069号公報には、内輪と外輪とに高炭素クロム鋼あるいはステンレス鋼を用い、ベアリング転動体としてジルコニアボールを使用したものが開示されている。この構成によると、内輪/外輪とジルコニアボールとの線膨張係数がほぼ等しいので、温度変化による予圧変化が少なく、例えばコンピュータ用ハードディスクドライブなどの精密機器に適用された場合でも回転精度を高く維持することができる。このような、ジルコニアベアリングボールは、例えば特開平11-153142号公報に開示されているように、一軸プレスや静水圧プレス、スリッブキャスト法、射出成形法により成形体を作り、相対密度が95%程度以上となるように常圧にて予備焼成し、さらに熱間静水圧プレス(HIP)を施して製造される。

【0003】他方、流体の流路上に設けられて一方向の流体の流通は許容し、逆方向の流通は阻止するチェックバルブの分野においても、ビンや缶などに飲料を充填する設備や、ウォータージェットルームの繰入れ用のプランジポンプなど、高速高頻度に作動するものについては、窒化珪素などのセラミックボールが弁体として使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のジルコニアベアリングボールにおいて、球状の成形体を製造する際に最も一般的に使用されているのは、一軸プレス法である。しかし、この方法では金型と粉末との摩擦やブリッジングにより、密度(すなわち空隙の分布)が不均一で、局所的な大きな空隙が多数残留した成形体しか得られない問題がある。この事情は、その後に冷間静水圧プレスを行なうと多少は改善されるものの、空隙を完全に解消することは極めて困難である。また、スリッブキャスト法や射出成形法による成形体は本質的に低密度であり、空隙等がますます残留しやすい欠点がある。

【0005】なお、ジルコニア系セラミックに関する従来の多くの公報では、HIPを施すことにより、予備焼結体中に残留していた空隙がつぶれて消滅し、気孔寸法の非常に小さいものが得られる旨が開示されている。例えば、特開昭62-235255号公報は、気孔の寸法を $0.1\mu\text{m}$ 以下としたジルコニア焼結体に関するものであるが、これらの公報技術はいずれも球状に成形することを前提としておらず、当然に球状に成形して焼成した場合の結果については一切開示されていない(例えば直方体や円柱状など、均一なプレス成形が比較的行ないやすく欠陥も生じにくい成形形状が採用されたものと推測される)。いずれにしろ、ベアリング等に使用されるジルコニア質セラミックボールに関しては、従来の技術

では、上記のような成形方法に由来する空隙の残留が不可避であるため、たとえHIPを行っても空隙寸法の小さい焼結体を得ることは不可能であった。

【0006】また、ハードディスクドライブ等に使用される直径5mm以下の小径ベアリングボールの場合、従来の成形方法では、成形体の密度はますます小さく不均一なものとなるから、予備焼結によって相対密度を95%以上に高めることが困難となり、まして98%以上の相対密度を達成することは不可能である。これでは、空隙寸法の小さい焼結体はなおさら得ることができない。

【0007】さらに、チェックバルブ弁体用のセラミックボールとしては特開2000-2350号公報に窒化珪素の使用が開示されているが、耐摩耗性向上のため、これをジルコニア系セラミックボールで置き換えることも当然可能である。しかしながら、成形方法に由来する空隙残留の問題は同様に避け難い。

【0008】本発明の課題は、従来の方法で製造されたものよりも空隙寸法が小さく耐久性に優れたジルコニア含有セラミックボールとその製造方法、さらにそれを用いたセラミックボールベアリング及びチェックバルブを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために本発明のジルコニア含有セラミックボールは、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨されたボールの断面において、ボール表面から半径方向において厚さ $50\mu\text{m}$ までの領域(以下、表層部領域という)内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法(以下、最大空隙寸法という)が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0010】最大空隙寸法を $3\mu\text{m}$ 以下とした上記のようなジルコニア含有セラミックボールは、以下のような本発明特有の方法により、初めて製造可能となったものである。すなわち、該方法は、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相の体積含有率が10体積%以上となるように配合・調製された成形用素地粉末を造粒容器内に入れ、該容器内にて成形用素地粉末の凝集物を転がしながらこれを球状に成長させることにより、相対密度が61%以上の球状成形体を得る転動造粒成形工程と、その球状成形体を焼成することにより、酸化ジルコニウムを主体とするジルコニア系セラミック相を10体積%以上含有するジルコニア含有セラミック材料を構成セラミックとし、かつ、ほぼ中心を通る研磨断面において、ボール表面から半径方向において厚さ $50\mu\text{m}$ までの領域(以下、表層部領域という)内にて観察される空隙のうち、最大のものの寸法(以下、最大空隙寸法という)が $3\mu\text{m}$ 以下となるジルコニア含有セラミ

ックボールを得る焼成工程とを含むことを特徴とする。

【0011】ジルコニア含有セラミックボールを製造する際に、従来使用されてきた一軸プレス法や冷間静水圧プレス法では、大きな空隙が欠陥として多数残留した成形体しか得られないことは既に説明した。本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、この問題を解決するためには、粉末成形体の密度をできるだけ高めてその不均一の幅を小さくすることが重要であり、上記のような密度不均一の少ない成形体を得るための具体的な条件として、成形体を相対密度の値にて61%以上に高くすることが有効であることを見出した。このような高密度な成形体は、金型プレス法や冷間静水圧プレス(CIP)法では製造が困難であるが、上記のような転動造粒法を採用すれば容易に実現することができる。そして、このような球状成形体を焼成することにより、従来不可能であった空隙寸法レベル、具体的には最大空隙寸法を $3\mu\text{m}$ 以下とした上記のようなジルコニア含有セラミックボールが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。また、転動造粒法によれば、球状成形物を得る上での製造能率が高く、加えてプレス成形のように成形体に帯状の不要部分も発生しないので、研磨代増大の問題も回避できる利点もあわせて生ずる。

【0012】なお、本明細書において、「主成分」(「主体」あるいは「主に」等も同義)とは、特に断りがない限り、着目している物質において重量%含有率の最も大きい成分を意味する。

【0013】以下、ジルコニア系セラミック相について詳しく説明する。ジルコニア系セラミック相の主体である ZrO_2 及び HfO_2 は、温度の変化に伴い結晶構造の異なる3種類の相の間で変態を起こすことが知られており、具体的には室温を含めた低温側で単斜晶系相、それよりも高温側で正方晶系相、さらに高温側で立方晶系相となる。ジルコニア系セラミック相の全体が ZrO_2 及び HfO_2 の少なくともいずれかで構成される場合は、室温近傍においては、そのほぼすべてが単斜晶系相になると考えられる。しかしながら、 ZrO_2 及び HfO_2 に対し安定化成分として、一定量以上のアルカリ土類金属の酸化物あるいは希土類金属酸化物(例えばカルシア(CaO)あるいはイットリア(Y_2O_3)等)を固溶させることで、単斜晶系相と正方晶系相との間の変態温度が下がり、室温近傍の温度域において正方晶系相を安定化できることが知られている。

【0014】ここで、上述の正方晶系相から単斜晶系相への相変態は、いわゆるマルテンサイト変態機構もしくはそれに類似の相変態機構の基づくものであることが知られており、外部から応力が付加されると変態温度が上昇して上記正方晶系相が応力誘起変態を起こすとともに、その応力による歪エネルギーが変態の駆動力として消費される結果、付加された応力が緩和されることとなる。従って、このような正方晶系相を含有するジルコニ

ア系セラミック相粒子が、例えば分散したセラミック組織においては、組織に破壊の原因となる亀裂が発生しようとする、亀裂先端近傍に上記ジルコニア系セラミック相粒子が存在していると、該亀裂先端部に集中する応力によりその正方晶系相が単斜晶系相に変態する。これにより、亀裂先端部への応力集中が緩和されて亀裂の伝播が阻止ないし緩和される。

【0015】本発明のジルコニア含有セラミックボールにおいて、構成セラミック中のジルコニア系セラミック相の含有量が10体積%未満になると、ベアリング用セラミックボールやチェックバルブ用セラミックボールとして用いた場合に、耐久性を十分に確保できなくなる。ジルコニア系セラミック相の含有量は、より望ましくは、60体積%以上(100体積%を含む)とするのがよい。

【0016】また、ジルコニア含有セラミック材料の相対密度は98%以上であることが望ましい。相対密度が98%以下では耐久性を十分に確保できなくなる。なお、ジルコニア系セラミック相の含有量が10体積%未満になると、ホットプレスやHIP等の加圧焼結法を採用しても相対密度を98%以上に高めることができない場合があり、相対密度確保の観点においてもジルコニア系セラミック相の含有量を上記の範囲に調整することが望ましいといえる。

【0017】ジルコニア系セラミック相の安定化成分としては、 Ca 、 Y 、 Ce 及び Mg の1種又は2種以上を、 Ca は CaO に、 Y は Y_2O_3 に、 Ce は CeO_2 に、 Mg は MgO にそれぞれ酸化物換算した値にて、ジルコニア系セラミック相中の含有量として合計で1.4~4モル%の範囲にて含有されることが望ましい。安定化成分の含有量が1.4モル%未満になると、単斜晶系相の含有比率が増大する結果、正方晶系相の含有比率が相対的に低下して前述の応力緩和効果が十分に得られなくなり、ボールの耐久性(特に耐摩耗性)が不足する場合がある。一方、安定化成分の含有量が4モル%を超えると立方晶系相の含有比率が増大し、同様に耐久性が不足する場合がある。安定化成分の含有量は、より望ましくは1.5~4モル%、さらに望ましくは2~4モル%とするのがよい。

【0018】なお、正方晶系相の安定化成分としては具体的には、 Y_2O_3 が、他の安定化成分を使用した場合に比較して、得られるセラミック材料の強度が高く、また、比較的安価であることから本発明に好適に使用される。一方、 CaO 及び MgO は、 Y_2O_3 を使用した場合ほどではないが、得られるセラミック材料の強度が比較的高く、また Y_2O_3 よりもさらに安価であることから、同様に本発明に好適に使用される。なお、 Y_2O_3 、 CaO 及び MgO はそれぞれ単独で使用しても、2種以上のものを複合させて使用してもいずれでもよい。

【0019】次に、ジルコニア系セラミック相の主成分である ZrO_2 及び HfO_2 は化学的及び物理的性質が類似しているため、いずれか単独で用いることも、両者を複合させて用いることもいずれでも可能である。しかしながら、 ZrO_2 のほうが HfO_2 に比べて安価であるため、セラミック粒子体は ZrO_2 を主成分に構成することがより望ましいといえる。なお、一般に供給されている通常純度の ZrO_2 原料には微量の HfO_2 が含まれていることが多いが、そのような原料を使用する場合においては前述の理由により、含有される HfO_2 を積極的に除去する必要はほとんど生じない。

【0020】またジルコニア系セラミック相は、その立方晶系相の存在重量CWと正方晶系の存在重量TWとの比率 CW/TW が1未満であることが望ましい。立方晶系相は、前述の安定化成分の含有量が增大して正方晶系相との間の変態点が低下した場合、あるいは焼成温度が $1600^\circ C$ を超えた場合において生成しやすく、単斜晶系相や正方晶系相と比較して、焼成中に結晶粒の粗大化を起こしやすい性質を有している。そして、粗大化した立方晶系相の結晶粒は、他の結晶粒との間の界面結合力が小さいため脱粒しやすく、前述の比率が1を超えるまで立方晶系相の量が増えると、そのような粗大化した結晶粒の形成量も増大する。いずれも、ボールの耐久性が損なわれることにつながる。それ故、比率 CW/TW は1未満とするのがよく、望ましくは0.5未満、さらに望ましくは0.1未満とするのがよい。

【0021】なお、正方晶系相と立方晶系相との存在比率に関する情報は、以下のようにして得られる。例えば、ボールの構成セラミックの一部を鏡面研磨し、その研磨面においてディフラクトメータ法によりX線回折を行なう。この場合、得られる回折パターンにおいては、正方晶系相と立方晶系相との主要回折ピークである(111)強度ピーク位置が互いに近接して現われるため、まず単斜晶系相の(111)及び(11-1)の合計強度 I_m と、正方晶系相及び立方晶系相の(111)強度の和 I_t+I_c との比から、単斜晶系相の存在量を求める。次に、この焼結体を機械的に粉碎して再度X線回折を行い、単斜晶系相及び立方晶系相の(111)強度 I'_m 及び I'_c を求める。この場合、上記粉碎に伴う機械的応力により、焼結体の正方晶系相は単斜晶系相に変態すると考えられるので、 $I'_c/(I'_m+I'_c)$ から立方晶系相の存在量を求めることができる。こうして得られる $I'_c/(I'_m+I'_c)$ の値が0.5以下、望ましくは0.1以下となっていることが、ボールの耐久性を向上させる上で望ましい。

【0022】次に、ボールの構成セラミックは、ジルコニア系セラミック相の残部をなすセラミック相(以下、残余セラミック相ともいう)が、金属カチオン成分が Hf 、 Mo 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 及び Si の少なくともいずれかである導電性無機化合物、及び/又はアルミナ

を主体に構成される、複合セラミック材料とすることができる。例えば残余セラミック相にアルミナを含有させると、ジルコニア含有セラミック材料の強度を飛躍的に高めることができ、ボールの耐久性を大幅に向上させることができる。この場合、アルミナ複合による強度の向上効果を十分に確保するためには、ジルコニア系セラミック相の含有量を10~80体積%とし、かつアルミナを主成分とする残余セラミック相の含有量を10~80体積%とするのがよい。

【0023】他方、導電性無機化合物を残余セラミック相に含有させることにより、ジルコニア含有セラミック材料に導電性を付与することができ、ボールの帯電が効果的に防止ないし抑制される。これにより、例えば小径ボール等において、製造中にボールが静電気により装置(例えば容器)用に付着してスムーズな工程進行が妨げられたりする不具合が生じにくくなる。また、高速回転にて使用される精密電子機器、例えばコンピュータハードディスクドライブにベアリングボールとして使用される場合、ボールの帯電による異物の付着、ひいては異音や振動の発生が効果的に防止ないし抑制される。例えばこのような精密電子機器にて、高速回転(例えば5400~15000rpm)で使用されても、長期間にわたってその寿命を確保することができる。

【0024】導電性無機化合物相は、カチオン成分が Hf 、 Mo 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 及び Si の少なくともいずれかである導電性無機化合物とすることができる。これらの導電性無機化合物は導電性が良好で、しかも硬度も比較的高く耐久性に優れることから、本発明のベアリング用セラミックボールの構成セラミックとして好適に使用できる。導電性無機化合物は、 Hf 、 Mo 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ta の少なくともいずれかを金属カチオン成分とする金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属炭窒化物、炭化タングステン及び炭化珪素の少なくともいずれかとすることができ、具体的には、窒化チタン、炭化チタン、硼化チタン、炭化タングステン、窒化ジルコニウム、炭窒化チタン、炭化珪素及び炭化ニオブ等を例示できる。また、導電性無機化合物相は導電性酸化物としてもよい。導電性酸化物としては、具体的には酸化チタン(例えば TiO_2)、酸化スズ(SnO_2)、酸化銅(Cu_2O)、酸化クロム(Cr_2O_3)、酸化ニッケル(NiO)などを使用できる。この場合、構成セラミックの導電性の確保と強度とを両立させるためには、ジルコニア系セラミック相の含有量を10~80体積%とし、かつ上記の導電性無機化合物相の含有量を15~70体積%とするのがよい。

【0025】以下、転動造粒成形工程の望ましい態様について説明する。転動造粒法によると、従来のプレス成形では球形度の高い均質な成形体を得るのが困難であった、直径が14mm以下、とりわけ7mm以下(例えば2~5mm)の小径の成形体も、高密度のものを容易に

製造することができる。これを焼成すれば、12mm以下、とりわけ5mm以下（例えば1.5～4mm）のジルコニア含有セラミックボールを、前記した最大空隙寸法範囲（3μm以下）を満たしつつ極めて高能率に製造できる。

【0026】転動造粒により成形途中の成形体には、液状成形媒体を主体とする液体を供給しつつ、これに成形用素地粉末を付着させることにより球状成形体を得るようにする手法を採用することが、成形体の一層の高密度化を図る上で有効である。液状成形媒体は、具体的には水あるいは水に適宜添加物を配合した水溶液などの、水系溶媒を使用することができるが、これに限られるものではなく、例えば有機溶媒を使用してもよい。該方法によれば、成形体の表面に存在する凹凸部分に液状成形媒体と成形用素地粉末とが付着したときに、その液状成形媒体の浸透圧によって粉末粒子が密に再配列しながら付着するので、成形体の密度を上昇させることができると考えられる。なお、このような効果を高めるには、成形体に液状成形媒体を直接吹きかけることが望ましい。また、液状成形媒体を吹きかける工程は、成形工程（例えば転動造粒工程）の全期間にわたって行なうようにしてもよいし、成形工程の一部期間（例えば最終段階のみ）にのみ行なうようにしてもよい。また、液状成形媒体は連続的に供給しても断続的に供給してもいずれでもよい。

【0027】なお、以下の説明において、本明細書では、粒子の小粒径側からの相対累積度数は、図12に示すように、評価対象となる粒子を粒径の大小順に配列し、その配列上にて小粒径側から粒子の度数を計数したときに、着目している粒径までの累積度数を N_c 、評価対象となる粒子の総度数を N_0 として、 $nrc = (N_c / N_0) \times 100 (\%)$ にて表される相対度数 nrc をいう。そして、 $X\%$ 粒子径とは、前記した配列において $nrc = X (\%)$ に対応する粒径をいう。例えば、 90% 粒子径とは、 $nrc = 90 (\%)$ に対応する粒径をいう。

【0028】他方、結晶粒子あるいは欠陥の寸法とは、図16に示すように、SEM等による研磨面組織上において結晶粒子あるいは欠陥に対し、それらの内部を横切らない外接平行線を、該結晶粒子あるいは欠陥との位置関係を変えながら各種引いたときに、その平行線の最小間隔 d_{min} と、最大間隔 d_{max} との平均値（すなわち、 $d = (d_{min} + d_{max}) / 2$ ）にて表すものとする。

【0029】さて、転動造粒法を採用する場合、成形用素地粉末として以下のようなものを使用するとさらに効果的である。すなわち、レーザー回折式粒度計にて測定された平均粒子径が $0.3 \sim 2 \mu m$ 、同じく 90% 粒子径が $0.7 \sim 3.5 \mu m$ 、さらにBET比表面積値が $5 \sim 13 m^2 / g$ である成形用素地粉末を使用する。

【0030】レーザー回折式粒度計にて測定した平均粒子径及び 90% 粒子径が上記の範囲に属し、かつBET

比表面積値が上記範囲となる成形用素地粉末を使用することにより、粉末の偏り等による密度不均一や不連続境界部などの欠陥が生じにくく、結果として焼結体の不均一収縮による変形や、割れあるいは欠けによる不良発生率を大幅に減少させることができる。レーザー回折式粒度計の測定原理は公知であるが、簡単に説明すれば、試料粉末に対しレーザー光を照射し、粉末粒子による回折光をフォトディテクタにより検出するとともに、その検出情報から求められる回折光の散乱角度と強度とから粒径を知ることができる。

【0031】ここで、セラミック原料からなる成形用素地粉末は、図11に模式的に示すように、添加された有機結合材の働きや静電気力の作用など種々の要因により、複数の一次粒子が凝集して二次粒子を形成していることが多い。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのか互いに区別されない。すなわち、該方法で測定した粒子径は、図11における二次粒子径 D を反映した値となる（この場合、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義の二次粒子とみなす）。また、これに基づいて算出される平均粒子径あるいは 90% 粒子径の値を反映したものとなる。

【0032】他方、成形用素地粉末の比表面積値は吸着法により測定され、具体的には、粉末表面に吸着するガスの吸着量から比表面積値を求めることができる。一般には、測定ガスの圧力と吸着量との関係を示す吸着曲線を測定し、多分子吸着に関する公知のBET式（発案者であるBrunauer、Emmet、Tellerの頭文字を集めたもの）をこれに適用して、単分子層が完成されたときの吸着量 v_m を求め、その吸着量 v_m から算出されるBET比表面積値が用いられる。ただし、近似的に略同等の結果が得られる場合は、BET式を使用しない簡便な方法、例えば吸着曲線から単分子層吸着量 v_m を直読する方法を採用してもよい。例えば、ガス圧に吸着量が略比例する区間が吸着曲線に現われる場合は、その区間の低圧側の端点に対応する吸着量を v_m として読み取る方法がある（The Journal of American Chemical Society、57巻（1935年）1754頁に掲載の、BrunauerとEmmetの論文を参照）。いずれにしろ、吸着法による比表面積値測定においては、吸着する気体分子は二次粒子中にも浸透して、これを構成する個々の一次粒子の表面を覆うので、結果として比表面積値は、一次粒子の比表面積、ひいては図11の一次粒子径 d の平均値を反映したものとなる。

【0033】そして、上記の成形用素地粉末は、焼結体の緻密化が十分に促進され、かつ欠陥が少なく十分な強

度の焼結体が得られるよう、一次粒子径を反映したBET比表面積値を $5 \sim 13 \text{ m}^2/\text{g}$ とある程度小さく設定する。そして、重要な点は、二次粒子径を反映したレーザー回折式粒度計による平均粒子径あるいは90%粒子径が、それぞれ、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ あるいは $0.7 \sim 3.5 \mu\text{m}$ と、スプレードライ法等により得られる成形用素地粉末と比較して、 $1/10$ 程度以下の小さな値に設定していることである。これは、成形用素地粉末における二次粒子としての凝集状態ひいては局所的な粒子充填の粗密をなるべく解消することを意味し、このような粒子径の範囲を採用することにより、最終的に得られる成形体に粉末の偏り等が生じにくくなるのである。

【0034】なお、成形用素地粉末の上記平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ を超えるか、あるいは90%粒子径が $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、成形体に粉末の偏り等が生じやすくなり、不均一収縮による焼結体の変形や、割れあるいは欠けといった不良が発生しやすくなる。他方、上記平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満、もしくは90%粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ 未満の微粉末は、調製（例えば粉砕時間）に相当の長時間を要するので、製造能力低下によるコスト高を招く。なお、成形用素地粉末の平均粒子径は、望ましくは $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ とするのがよく、90%粒子径は、望ましくは $0.7 \sim 2 \mu\text{m}$ とするのがよい。

【0035】一方、成形用素地粉末のBET比表面積値が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満になると、一次粒子径が粗大化し過ぎて焼結の均一性が損なわれ、得られる球状焼結体に欠陥が発生して強度が低下する。他方、BET比表面積値が $13 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える成形用素地粉末は、調製（例えば粉砕時間）に相当の長時間を要するので、製造能力低下によるコスト高を招く。なお、成形用素地粉末のBET比表面積値は、望ましくは $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのがよい。

【0036】上記のような成形用素地粉末の調製工程は、例えば、セラミック粉末と焼結助剤粉末とを溶媒とともに混合して泥漿を調製する泥漿調製工程と、熱風流通路の中間に、セラミック又は金属にて粒状又は塊状に形成された乾燥メディアの集積体を、予め定められた空間範囲内にて流動あるいは振動可能な状態で配置し、その乾燥メディア集積体に対し熱風を通じてこれを空間範囲内で流動ないし振動させ、その流動ないし振動する乾燥メディア集積体に対して泥漿を供給することにより、該泥漿を乾燥メディアと混合しつつ溶媒を蒸発させる乾燥工程と、その乾燥により得られる成形用素地粉末を熱風とともに乾燥メディア集積体の下流側に導いてこれを回収する回収工程とを含むものとすることができる。

【0037】上記方法では、乾燥メディアの集積体に泥漿が供給され、該泥漿が熱風により乾燥されて粉末となりメディアの表面に付着して粉末凝集層を形成する。そして、熱風の流通により粉末凝集層が形成された乾燥メディアは振動ないし流動して、相互にぶつかり合い、あ

るいは擦れ合いを起こす。このとき、メディア表面に付着した粉末凝集層は解砕され、凝集状態が緩和されつつ吹き飛ばされて回収される。これにより、前記した粒子径範囲の成形用素地粉末を容易にかつ高能率で得ることができる。なお、乾燥メディアとしては、なるべく摩擦しにくいセラミックメディアを使用するのがよく、例えばアルミナ、ジルコニア、及びそれらの混合セラミックのいずれかを主体とするものを使用すれば、仮に摩擦して成形用素地粉末中に混入しても、焼結助剤成分として機能することから混入の影響を小さくすることができる。

【0038】上記成形用素地粉末調製工程における乾燥工程では、熱風流通路は縦に配置された熱風ダクトを含んで形成することができ、その熱風ダクトの中間に熱風の通過を許容し、乾燥メディアの通過は許容しない網等の気体流通体で構成されたメディア保持部を形成することができる。この場合、メディア保持部に保持された乾燥メディア集積体に対し、泥漿を上方から落下供給することができる。また、熱風は熱風ダクト内において該乾燥メディア集積体の下側から乾燥メディアを躍動させつつ上側に抜けるように流通させることができ、乾燥後の粉末は該熱風とともに該熱風ダクトを通して下流側に配置された回収部に回収することができる。

【0039】この方式によると、下側から吹き上げられる熱風により乾燥メディアが吹き上げられて躍動し、さらに集積体上に落下させられるというサイクルが繰り返されるので、乾燥メディア上の粉末凝集層に衝撃を効率的かつ比較的均一に加えることができる。また、解砕された凝集粒子のうち粗大なものは熱風により吹き飛ばされず、再び乾燥メディア集積体上に戻されて引き続き解砕を受けるので、その後の成形工程で粉末偏り等の原因となる粗大な二次粒子の発生を一層生じにくくすることができる。

【0040】なお、転動造粒においては、造粒容器内に成形用素地粉末と成形核体とを投入し、造粒容器内にて成形核体を転がしながら、該成形核体の周囲に成形用素地粉末を球状に付着・凝集させて球状成形体を得るようにすることが望ましい。すなわち、造粒容器内にて、例えば成形用素地粉末層の上で成形核体を転がしながら、該成形核体の周囲に成形用素地粉末を球状に付着・凝集させて球状成形体を得るようにすることで、成形核体の周囲に成長する成形用素地粉末の凝集層の密度を格段に高めることができる上、形成される凝集層には粉末粒子のブリッジング等によるボアや、クラックといった欠陥も少なくなる。なお、成形核体（あるいは成長中の成形体）を造粒容器内で転がす方法としては、造粒容器を回転させる方法が簡便であるが、例えば振動式バレル研磨装置と類似の原理により、造粒容器に振動を加え、その振動に基づいて成形核体を転がすようにしてもよい。

【0041】この場合、焼成により得られるセラミック

ボールは、略中心を通る断面において、その中心部に、外層部と識別可能な核部が形成されたものとなる。ここでいう「識別可能」とは、単に視覚的に識別可能であることのみを意味するものではなく、核部と外層部との間に差異を生じている特定の物性値（例えば密度や硬さなど）の測定により、識別を行なう場合をも含む。

【0042】こうした組織の現われる焼結体構造とすることで、ベアリング等の性能向上の鍵を握る表層部の欠陥形成割合が小さく、高密度で強度の高いセラミックボールが実現される。具体的には、本発明の方法により製造された上記の球状成形体を焼成すれば、得られるセラミックボールは、例えば略中心を通る断面を研磨してこれを拡大観察したときに、その中心部に、成形核体由来する核部が、高密度で欠陥の少ない凝集層由来する外層部との間で識別可能に形成されることとなる。

【0043】成形体の焼成方法としては、常圧焼結法、ホットプレス法、熱間静水圧プレス（HIP）法等を採用できる。また、常圧焼結法により予備焼成して、さらに熱間静水圧プレスを施すなど、上記の方法のいくつか組み合わせることも可能である。焼成温度は、1300～1900℃、望ましくは1400～1600℃の範囲で設定することができる。上記の転動造粒法により相対密度を61%以上に高めた成形体を上記の条件で焼成することにより、球状成形体であるにもかかわらず、焼結後のボールは、その表層部領域の最大空隙寸法を3μm以下とすることができる。また、HIP法では、焼成を100～2000気圧の不活性ガス雰囲気中に行なうことができる。HIP法を採用すると、最大空隙寸法をより小さい2μm以下程度、さらには1μm以下程度にまで小さくすることができる。

【0044】また、上記の転動造粒法により相対密度を61%以上に高めた成形体を上記の条件で焼成することにより、焼結後のボールは、表層部領域にて観察される寸法1μm以上の空隙の累積面積率が1%以下とすることが可能となる。1μm以上の空隙の累積面積率をこのように小さく抑えたジルコニア含有セラミックボールは、例えばベアリング用セラミックボールやチェックバルブ用セラミックボールとして使用することで、その耐久性を大幅に高めることができる。

【0045】以下、本発明のジルコニア含有セラミックボールをベアリング用セラミックボールとして用いる態様について説明する。内輪と外輪との間に、ベアリング転動体として本発明のジルコニア含有セラミックボールを複数個組み込むことによりボールベアリングを構成できる。このようなボールベアリングは、例えば、磁気記憶媒体であるハードディスクの回転主軸部分の軸受部品として好適に使用できる。具体的には、上記のボールベアリングと、そのボールベアリングの外輪及び内輪のうち一方を固定側、他方を回転側として、その回転側となる部材（以下、回転部材という）を回転駆動する駆動部

と、回転部材と一体的に回転するハードディスクとを備えたハードディスク駆動機構を構成できる。特に、小型ハードディスク駆動機構に使用される直径5mm以下

（例えば1.5～4mm）のベアリングボールでも、転動造粒法を用いることで成形体の相対密度を61%以上に高めることが可能となり、このような小径のボールにおいては従来不可能であった最大空隙寸法3μm以下あるいは1μm以下のレベルを問題なく達成できる。これにより、ベアリングボールの寿命が向上することはもちろん、このような空隙がボール表面に露出して開気孔となった場合に、ベアリングとしての使用時に発生する異音や振動等も効果的に防止することができる。

【0046】内輪と外輪とは、例えば高炭素クロム軸受鋼（例えばJISに規定されたSUJ1、SUJ2あるいはSUJ3など）や、マルテンサイト系ステンレス鋼（例えばSUS440など）など、Ni含有量が3重量%以下（0重量%を含む）の鋼材で構成できる。この場合、ジルコニア含有セラミックボールをベアリングボール（転動体）として採用する際に、そのジルコニア含有セラミック（構成セラミック）の20～100℃の平均熱膨張係数が6～9（ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）となるように、その組成を調整しておくことが望ましい。このようにすると、内輪あるいは外輪を構成する上記のような鋼材の線膨張係数がおおむね8（ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）前後であり、ベアリングボールの構成セラミックの線膨張係数をこれに近づけることができる。特に高速回転でベアリングが使用される場合、摺動により自己発熱などによりベアリングの温度は最高80℃前後まで上昇する。このとき、もしボールの構成セラミックと内輪あるいは外輪を構成する鋼材との熱膨張係数の差が大きいと、ボールと内／外輪とのクリアランスが大きくなって、ベアリングの回転精度が損なわれてしまう問題を生ずる。しかしながら、ベアリングの構成セラミックの熱膨張係数を上記のように調整することで、このような不具合を効果的に防止することができる。

【0047】本発明のジルコニア含有セラミックボールをベアリング用セラミックボールとして使用する場合は、表面を真球度が0.08μm以下となるように研磨した研磨面とすることが望ましい。また、研磨面の算術平均粗さRaが0.012μm以下であることが望ましい。また、研磨面において観察される寸法1μm以上の開気孔（空隙）の累積面積率は1%以下であること、あるいは開気孔の1mm²当たりの平均存在個数が500個以下であることが望ましい。

【0048】なお、本明細書において算術平均粗さRaは、JIS-B0601（1994）に規定された方法により測定された算術平均粗さをいう。この規定によれば、算術平均粗さRaが0.012μm以下の範囲にあるとき、カットオフ値は0.08mm、評価長さは0.4mmが標準値となる。研磨面にて観察される開気孔の

寸法の定義は、前述の表層部領域の空隙寸法と同じである。

【0049】ベアリング用セラミックボールにおいては、その真球度を $0.08\mu\text{m}$ 以下に確保しつつ、さらに、研磨面において観察される寸法 $1\mu\text{m}$ 以上の開気孔の累積面積率が1%以下に留めること、あるいは該欠陥の 1mm^2 当たりの平均存在個数を500個以下に留めることにより、例えばコンピュータハードディスクドライブ等の精密電子機器にて使用した場合に、高速回転（例えば $5400\sim15000\text{rpm}$ ）で使用されても、音や振動の発生が極めて効果的に防止ないし抑制され、長期間にわたってその寿命を確保することができる。また、研磨面の算術平均粗さ R_a を $0.012\mu\text{m}$ 以下の範囲に確保することで、前述の真球度あるいは欠陥の累積面積率及び／又は平均存在個数の値とも相俟って、前述の振動や異音発生の不具合を一層効果的に防止することができる。

【0050】真球度が $0.08\mu\text{m}$ を超えるかあるいは研磨面の算術平均粗さ R_a が $0.012\mu\text{m}$ を超えた場合には、ボールベアリングにセラミックボールを組み込んで使用した場合に、振動や異音が生じやすくなる。真球度は、より望ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下であるのがよく、研磨面の算術平均粗さ R_a は、より望ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下であるのがよい。なお、真球度と同様の理由により、ボールの直径不同の値は $0.10\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以下となっていることが望ましい。

【0051】また、研磨面において観察される寸法 $1\mu\text{m}$ 以上の欠陥の累積面積率が1%を超えるか、又はその 1mm^2 当たりの平均存在個数が500個を超えると、たとえ研磨面の表面粗さ R_a が $0.012\mu\text{m}$ 以下に確保されていても、ボールベアリングにセラミックボールを組み込んで使用した場合に、振動や異音が生じやすくなる。

【0052】次に、本発明のジルコニア含有セラミックボールを用いてチェックバルブを構成することもできる。具体的には、流体通路が形成されたバルブ本体と、その流体通路内において、流体の一方向の流動を許容し逆方向の流動を阻止するように配置されたボールとを備え、該ボールが、上記の本発明のジルコニア含有セラミックボールとして構成される。転動造粒法の採用により実現される最大空隙寸法が $3\mu\text{m}$ 以下のジルコニア含有セラミックボールを使用することで、ボールの耐久性が向上し、ひいては長寿命のチェックバルブが実現される。

【0053】チェックバルブ用のセラミックボールの場合も、従来方法では最大空隙寸法の縮小が困難であった、ボール径が 12mm 以下、あるいはさらに小径の 5mm 以下の場合に、本発明の効果が一層顕著に発揮される。

【0054】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、まず、ベアリング用セラミックボールとしての適用を図る場合を例にとって説明する。まず、ボールの原料となるのは、 CaO 、 Y_2O_3 あるいは MgO 等からなる安定化成分（例えば Y_2O_3 ）を、 $1.4\sim4\text{mol\%}$ の範囲にて含有するジルコニア粉末である。なお、始めからジルコニア中に安定化成分を固溶させた固溶粉末を用いても、あるいは安定化成分を含有させないジルコニア粉末に、安定化成分の粉末を混合した混合粉末を用いてもい

ずれでもよい。後者の場合、焼成時にジルコニア中に安定化成分が拡散してジルコニア系セラミック相を形成することとなる。

【0055】以下、成形用素地粉末の調製方法と成形方法との一例について説明するが、前述の通りこれに限られるものではない。図8は成形用素地粉末調製工程に使用される装置の一実施例である。該装置において、熱風流通路1は縦に配置された熱風ダクト4を含んで形成され、その熱風ダクト4の間には、熱風の通過を許容し乾燥メディア2の通過は許容しない気体流通体、例えば網や穴開き板等で構成されたメディア保持部5が形成されている。そして、そのメディア保持部5上には、アルミナ、ジルコニア、及びそれらの混合セラミックのいずれかを主体とするセラミック球からなる乾燥メディア2が集積され、層状の乾燥メディア集積体3が形成されている。

【0056】他方、原料は、ジルコニア粉末に、水系溶媒を加えてボールミルやアトライターにより湿式混合（あるいは湿式混合・粉砕）して得られる泥漿の形で準備される。この場合、その一次粒子の大きさは、BET比表面積値が $5\sim13\text{m}^2/\text{g}$ となるように調整される。

【0057】図9に示すように、乾燥メディア集積体3に対し、熱風が熱風ダクト4内においてメディア保持部5の下側から乾燥メディア2を躍動させつつ上側に抜けるように流通される。他方、図8に示すように、泥漿6は泥漿タンク20からポンプPにより汲み上げられ、該乾燥メディア集積体3に対して上方から落下供給される。これにより、図10に示すように、泥漿が熱風により乾燥されて乾燥メディア2の表面に粉末凝集層PLの形で付着する。

【0058】そして、熱風の流通により、乾燥メディア2は躍動・落下を繰り返して相互に打撃を加え合い、さらにその打撃による擦れ合いにより、粉末凝集層PLは成形用素地粉末粒子9に粉砕される。この解砕された成形用素地粉末粒子9は、孤立した一次粒子形態のものも含んでいるが、多くは一次粒子が凝集した二次粒子となっている。該成形用素地粉末粒子9は、一定以下の粒径のものが熱風とともに下流側に流れていく（図8）。他方、ある程度以上に大きい解砕粒子は、熱風で飛ばされ

ずに再び乾燥メディア集積体 3 に落下して、メディア間でさらに粉砕される。

【0059】こうして、熱風とともに下流側に流された成形用素地粉末粒子 9 は、サイクロン S を経て回収部 21 に成形用素地粉末 10 として回収されている。回収される成形用素地粉末 10 は、レーザー回折式粒度計にて測定された平均粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 、同じく 90% 粒子径が $0.7 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 、さらに BET 比表面積値が $5 \sim 13 \text{m}^2/\text{g}$ のものとされる。

【0060】図 8 において、乾燥メディア 2 の直径は、熱風ダクト 4 の流通断面積に応じて適宜設定する。該直径が不足すると、メディア上に形成される粉末凝集層への打撃力が不足し、所期の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。他方、直径が大きくなり過ぎると、熱風を流通しても乾燥メディア 2 の躍動が起こりにくくなるので同様に打撃力が不足し、所期の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。なお、乾燥メディア 2 は、なるべく大きさの揃ったものを使用することが、メディア間に適度な隙間を形成して、熱風流通時のメディアの運動を促進する上で望ましい。

【0061】また、乾燥メディア集積体 3 における乾燥メディア 2 の充填深さ t_1 は、熱風の流速に応じて、メディア 2 の流動が過不足なく生ずる範囲にて適宜設定される。充填深さ t_1 が大きくなり過ぎると、乾燥メディア 2 の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。また、充填深さ t_1 が小さくなり過ぎると、乾燥メディア 2 が少なすぎて打撃頻度が低下し、処理能率低下につながる。

【0062】次に、熱風の温度は、泥漿の乾燥が十分に進み、かつ粉末に熱変質等の不具合が生じない範囲にて適宜設定される。例えば泥漿の溶媒が水を主体とするものである場合、熱風温度が 100°C 未満になると、供給される泥漿の乾燥が十分進まず、得られる成形用素地粉末の水分含有量が高くなり過ぎて凝集を起こしやすくなり、所期の粒子径の粉末が得られなくなる場合がある。

【0063】さらに、熱風の流速は、乾燥メディア 3 を回収部 21 へ飛ばさない範囲にて適宜設定する。流速が小さくなり過ぎると、乾燥メディア 2 の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。また、流速が大きくなり過ぎると、乾燥メディア 2 が高く舞い上がり過ぎて却って衝突頻度が低下し、処理能率の低下につながる。

【0064】こうして得られた成形用素地粉末 10 は、転動造粒成形法により球状に成形することができる。すなわち、図 1 に示すように、成形用素地粉末 10 を造粒容器 132 内に投入し、図 2 に示すように、その造粒容器 132 を一定の周速にて回転駆動する。なお、造粒容器 132 内の成形用素地粉末 10 には、例えばスプレー噴霧等により水分 W を供給する。図 5 に示すように、投入された成形用素地粉末は、回転する造粒容器内に形成

される傾斜した粉末層 10k の上を転がりながら球状に凝集して成形体 80 となる。転動造粒装置 30 の運転条件は、得られる成形体 G の相対密度が 61% 以上となるように調整される。具体的には、造粒容器 132 の回転速度は $10 \sim 200 \text{rpm}$ にて調整され、水分供給量は、最終的に得られる成形体中の含水率が $10 \sim 20$ 重量% となるように調整される。前記した種類の焼結助剤粉末を $1 \sim 10$ 重量% の範囲内にて配合した成形用素地粉末を使用すれば、上記の条件により、成形体の相対密度を 61% 以上に確保できる。

【0065】転動造粒を行なうに際しては、成形体成長を促すため、図 1 に示すように、成形核体 50 を造粒容器 132 内に投入しておくことが望ましい。こうすれば、図 5 (a) に示すように、成形核体 50 が成形用素地粉末層 10k 上を転がりながら、同図 (b) に示すように、該成形核体 50 の周囲に成形用素地粉末 10 が球状に付着・凝集して球状成形体 80 となる（転動造粒工程）。この成形体 80 を焼結することにより、図 6 に示すように、ベアリング素球 90 が得られる。

【0066】成形核体 50 は、図 3 (a) に示す成形核体 50a のように、セラミック粉末を主体に構成すること、例えば成形用素地粉末 10 と類似の組成の材質にて構成すること（ただし、成形用素地粉末の主体をなすセラミック粉末（無機材料粉末）とは別材質のセラミック粉末を用いてもよい）が、最終的に得られるセラミックボール 90 に対し核体が不純物源として作用しにくいので望ましい。しかしながら、核体成分の拡散が得られるセラミックボール 90 の表層部にまで及ぶ懸念のない場合は、核体を、成形用素地粉末の主体をなすセラミック粉末（無機材料粉末）とは別材質のセラミック粉末により構成したり、あるいは、図 3 (d) (e) に示すように、金属核体 50d やガラス核体 50e 等としたりすることも可能である。また、焼成時に熱分解あるいは蒸発により消滅する材質、例えばワックスや樹脂等の高分子材料にて核体を形成することも可能である。成形核体は、例えば図 3 (b) あるいは (c) に示すように球状以外の形状としてもよいが、(a) に示すように、球状のものを使用することが、得られる成形体の球形度を高める上で望ましいことはいうまでもない。

【0067】成形核体の製造方法は特に限定されないが、セラミック粉末を主体に構成する場合は、例えば図 4 に示すような種々の方式を採用できる。まず、(a) に示す方法は、セラミック粉末 60 を、ダイ 51a 及びプレスパンチ 51b、51b（もちろん他の圧縮方法でもよい）により圧縮成形して核体 50 を得る方法である。また、(b) は、粉末を溶融した熱可塑性バインダーに分散させて溶融コンパウンド 63 とし、これを噴霧凝固させて球状の核体 50 を得る方法である。(c) は、溶融コンパウンド 63 を射出金型の球状のキャビティに射出して、球状の核体 50 を成形する方法である。

さらに、(e)では、溶融コンパウンド63をノズルから自由落下させて表面張力により球状とし、空气中で冷却固化させることにより核体50を得る方法である。また、原料粉末とモノマー（あるいはプレポリマー）及び分散溶媒からなるスラリーを、該スラリーと混和しない液体中に液滴として分散させ、その状態でモノマーあるいはプレポリマーを重合させることにより球状成形体を得、これを核体とする方法もある一方、図2において成形用素地粉末10のみを造粒容器132内に投入して、成形体成長時よりも低速にて容器を回転させることにより粉末の凝集体を生成させ、十分な量及び大きさの凝集体が生じたら、その後容器132の回転速度を上げて、その凝集体を核体50として利用する形で成形体80の成長を行ってもよい。この場合は、上記のように別工程にて製造した核体を、取えて成形用素地粉末10とともに容器132内に投入する必要はなくなる

【0068】前記のようにして得られる成形核体50は、多少の外力が作用しても崩壊せずに安定して形状を保つことができる。その結果、図5(a)に示すように成形用素地粉末層10k上で転がった際にも、自重による反作用を確実に受けとめることができる。また、図5(e)に示すように、転がった時に巻き込んだ粉末粒子を表面にしっかりと押しつけることができるので、粉末が適度に圧縮されて密度の高い凝集層10aを成長できるものと考えられる。なお、核体を使用せずに転動造粒を行なうことも可能である。この場合、図5(d)に示すように、核体に相当する凝集体100は、成形初期の段階においては凝集度がやや低く軟弱なため、欠陥発生等につながらないように、容器の回転速度を多少落とすことが得策である。

【0069】なお、核体50の寸法は最小限 $40\mu\text{m}$ 程度（望ましくは $80\mu\text{m}$ 程度）確保されているのがよい。核体50があまりに小さすぎると、凝集層10aの成長が不完全となる場合がある。また、核体が大きすぎると、形成される凝集層の厚さが不足し、焼結体に欠陥等が生じやすくなる場合があるので、その寸法を例えば 1mm 以下に設定するのがよい。

【0070】成形核体はセラミック粉末を、成形用素地粉末のかさ密度（例えば、JIS-Z2504（1979）に規定された見かけ密度）よりは高密度に凝集させた凝集体を使用することが、粉末粒子の押しつけ力を確実に受けとめて、凝集層10aの成長を促す上で望ましい。具体的には、成形用素地粉末のかさ密度の1.5倍以上に凝集させたものを使用するのがよい。この場合、成形用素地粉末層10k上での転がり衝撃により崩壊しない程度に凝集していれば十分である。

【0071】なお、より安定した成形体の成長を行なうためには、核体50の寸法は得るべき成形体の寸法に応じて次のように設定することが望ましい。すなわち、図5(b)に示すように、成形核体50の寸法を、これと

同体積の球体の直径 d_c にて表す一方、（もちろん、核体50が球状である場合には、その直径がここでいう寸法そのものに相当する）、最終的に得られる球状成形体の直径を d_g として、 d_c が、 d_c/d_g が $1/100\sim 1/2$ を満足するように設定する。 d_c/d_g が $1/100$ 未満では、核体が小さすぎて凝集層10aの成長が不完全となったり、欠陥の多いものしか得られなくなったりする懸念が生ずる。他方、 $1/2$ を超えると、例えば核体50の密度がそれほど高くない場合には、得られる焼結体の強度が不足する場合がある。なお、 d_c/d_g は、望ましくは $1/50\sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20\sim 1/10$ の範囲にて調整するのがよい。また、成形核体の寸法 d_c は、成形用素地粉末の平均粒径を尺度として見た場合は、その平均粒径の $20\sim 200$ 倍に設定するのがよい。また、該寸法 d_c の絶対値は、例えば $50\sim 500\mu\text{m}$ に調整するのがよい。

【0072】例えば、成形体80を後述の方法により焼成すればセラミック素球（以下、単に素球ともいう）を得ることができる。ジルコニア系セラミックの焼成は従来HIPで行われることも多かったが、転動造粒法で製造した成形体は相対密度が61%以上に高められ、かつ均一に粉末が付着・凝集していることから、局所的に大きな空隙等が極めて生じにくく、常圧焼結を用いても十分な高密度化を計ることができる。この場合、常圧焼結の雰囲気としては大気、真空あるいは不活性ガス雰囲気を用いることができ、焼成温度は $1300\sim 1900^\circ\text{C}$ 、望ましくは $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲で設定する。しかし、HIP法を用いることももちろん可能であり、この場合は焼成を $1000\sim 2000$ 気圧の不活性ガス雰囲気中にて、温度 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 、望ましくは $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲で行なうことができる。この場合、常圧焼結により相対密度を95%以上に高めた予備成形体を作り、さらにHIPを行なう二段焼成を行なうことが、高密度化及び最大空隙寸法の縮小を図る上で有効である。

【0073】焼結により得られた素球は、前述の転動造粒法により製造した成形体を用いることで、ボールの中心を通る研磨断面においてボール表面から半径方向に厚さ $50\mu\text{m}$ までの表層部領域に形成される最大の空隙の寸法が、常圧焼結で $3\mu\text{m}$ 以下、HIPを用いればさらに縮小して $1\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、高密度の成形体を用いることで焼結体の緻密化が顕著に進み、球表層部にも空隙等の欠陥が残留しにくくなる。この素球に、寸法調整のための粗研磨を経た後に、固定砥粒を用いて精密研磨することにより、本発明のセラミックボールが得られる。該セラミックボールは、その研磨面に観察される寸法 $1\mu\text{m}$ 以上の欠陥の累積面積率は1%以下、同じく 1mm^2 当りの欠陥の平均形成個数は500個以下とすることができる。また、研磨面の算術平均粗さ R_a を $0.012\mu\text{m}$ 以下とすることができ、

その真球度は $0.08\mu\text{m}$ 以下に確保できる。さらに、直径不同は $0.10\mu\text{m}$ 以下に確保することが可能である。

【0074】なお、転動造粒法により得られた球状成形体80を焼成して得られる素球90は、図6に示すように、略中心を通る断面を研磨してこれを拡大観察したときに、その中心部に、成形核体由来の核部91が、凝集層由来の高密度で欠陥の少ない外層部92との間で識別可能に形成されることとなる。研磨された断面において、この核部91は、外側部との間に明るさ及び色調の少なくともいずれかにおいて目視識別可能なコントラストを呈することが多い。これは、外層部92を構成するセラミックの密度 ρ_e が、核部91を構成するセラミックの密度 ρ_c と異なるためであると推測される。例えば、成形核体50（図5）が凝集層10aよりも低密度の場合は、外層部92を構成するセラミックの密度 ρ_e が、核部91を構成するセラミックの密度 ρ_c よりも高密度となることが多く、外層部92は核部91よりも明るい色調で表れる。なお、外層部92の相対密度は、セラミックの強度や耐久性確保の観点から、99%以上、望ましくは99.5%以上となっているのがよい。いずれにせよ、研磨断面に上記のような組織の現われる焼結体構造とすることで、ベアリング等の性能向上の鍵を握る外層部92の欠陥形成割合が小さく（例えば、ボアが確認されない程度）、高密度で強度の高い球状セラミック焼結体を実現される。ただし、焼結体は、焼成が均一に進行した場合には、表層部から中心部半径方向において、ほぼ一様な密度を呈するものとなる場合もある。また、核部と外層部との間に色調や明度の差異が生じていても、密度の上ではほとんど差を生じていない、といったこともあり得る。さらに、焼結がさらに均一に進行した場合には、核部91あるいは外層部92における同心的なコントラストを目視により確認することが困難な場合もある。

【0075】なお、図5（b）に示すように、成形核体50の直径を d_c 、焼成により得られた素球の直径を d_g として、 d_c/d_g が $1/100 \sim 1/2$ （望ましくは $1/50 \sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20 \sim 1/5$ ）の範囲にて調整される場合、図6において焼結体90の断面は、核部91（核体として、焼成時に熱分解あるいは蒸発により消滅する材質、例えばワックスや樹脂、高分子材料にて構成されたものを使用した場合には、核部91は空隙部となる）の寸法をこれと同面積の円の直径 D_c にて表す一方、セラミック焼結体の直径を D_g としたときに、 D_c/D_g が $1/100 \sim 1/2$ （望ましくは $1/50 \sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20 \sim 1/10$ ）を満足する組織を呈するようになる。 D_c/D_g が $1/50$ 未満では、外層部92のもととなる凝集層10a（図11）に欠陥が生じやすくなり、強度不足等につながる場合がある。他方、 $1/5$ を超えると、例えば核体50の

密度がそれほど高くない場合には、焼結体の強度が不足する場合がある。なお、 D_c/D_g は、より望ましくは $1/20 \sim 1/10$ の範囲にて調整するのがよい。

【0076】素球90において核部91と外層部92との間に目視識別可能なコントラストが生ずる状態として、例えば、明るさあるいは色調の差異が球の半径方向に形成され、周方向には形成されていない状態を例示できる。具体的な態様として、研磨された断面において外側部に、核部91を取り囲む層状パターンが同心的に形成されている場合がある。これは、転動造粒法を採用した場合に見られる特徴的な組織（当然に、研磨後のセラミックボールにも引き継がれる）の一つであるが、形成原因は以下のように推測できる。すなわち、図5（a）に示すように成形体80は、成形用素地粉末層10k上を転がりながら凝集層10aを成長させてゆくが、転動造粒の継続中において、成形体80は常に成形用素地粉末層10k上に存在するのではない。すなわち、図7に示すように、造粒容器132の回転に伴う粉末の雪崩的な流動により、成形用素地粉末層10kの下側までくると成形用素地粉末層10k内に落り込み、造粒容器の壁面に連れ上げられて成形用素地粉末層10kの上側へ運ばれ、再び成形用素地粉末層10k上で転がり落ちる。成形用素地粉末層10k内へ落り込んだときは、周囲を粉末にて押さえ込まれ、転がり落下による衝撃が比較的加わりにくくなって、粉末粒子は比較的ゆるく付着する。これに対し、成形用素地粉末層10k上で転がる際には、転がり落下による衝撃が加わるほか、水分等の液状噴霧媒体Wの噴霧も受けやすく、粉末は堅く締まり易くなる。そして、成形用素地粉末層10k上での転がり、成形用素地粉末層10k内への落り込みとが周期的に繰り返されることにより粉末の付着形態も周期的に変化するので、付着する粒子による凝集層10aには半径方向の疏密が生じ、これが焼成後も微妙な密度等の差となって表れる結果、層状パターン93が形成されるものと考えられる（疏密の差異が非常に小さい場合は、実際に粗密が生じていることを、通常の密度測定精度レベルでは確認できないこともあり得る）。例えば、上記の層状パターン93は、同心円弧状部分と、それよりも高密度の残余部分とが半径方向に交互に積層することにより形成されたものになると考えられる。

【0077】図13に示すように、上記のようにして得られたセラミックボール43は、例えば金属あるいはセラミック製の内輪42及び外輪41の間に組み込めば、ラジアル型のボールベアリング40が得られる。ボールベアリング40の内輪42内面に軸SHを固定すれば、セラミックボール43は、外輪41または内輪42に対して回転又は摺動可能に保持される。セラミックボール43は、前記した表層部領域に残留する最大空隙寸法が $3\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下となることで、その耐久性を大幅に向上させることができる。

【0078】図14は、上記ボールベアリングを用いたハードディスク駆動機構の一構成例を示す縦断面図である。該ハードディスク駆動機構100は、本体ケース102の底内面中央に、筒状の軸保持部108が垂直に立ち上がる形態で形成され、その内側に筒状のベアリング保持ブッシュ112が同軸的に嵌め込まれている。ベアリング保持ブッシュ112は、外周面にブッシュ固定用フランジ110が形成され、これが軸保持部108の片端に当接する形で軸線方向の位置決めがなされている。また、ベアリング保持ブッシュ112の内側両端には、それぞれ本発明のセラミックボール144を内輪140及び外輪142の間に複数配置した、図13と同様の構造のボールベアリング116、118が同軸的にはめ込まれ、ベアリング保持ブッシュ112の内周面から突出して形成されたベアリング固定フランジ132の両端部にそれぞれ当接・位置決めされている。

【0079】ボールベアリング116、118の各内輪140、140内にはディスク回転軸146が挿通固定され、ベアリング116、118によりベアリング保持ブッシュ112ひいては本体ケース102に対して回転可能に支持されている。ディスク回転軸146の一端側には扁平筒状のディスク固定部材（回転部材）152が一体化されており、その外周縁に沿って壁部154が下向きに伸びる形で形成されている。その壁部154の内周面には励磁用永久磁石126が取り付けられる一方、その内側には、ベアリング保持ブッシュ112の外周面に固定された界磁用コイル124が励磁用永久磁石126と対向する形で配置されている。界磁用コイル124と励磁用永久磁石126とはディスク回転駆動用の直流モータ122を構成する。また、ディスク固定部材152の壁部154の外周面からは、ディスク固定用フランジ156が張り出しており、ここに記録用ハードディスク106の内周縁部が、押さえプレート121との間に挟まれる形で保持・固定されている。なお、押さえプレート121を貫通する形で、固定用ボルト151がディスク回転軸146にねじ込まれている。

【0080】界磁用コイル124への通電によりモータ122が作動し、ディスク固定部材152をロータとして回転駆動力を生ずる。これにより、ディスク固定部材152に固定されたハードディスク106は、ベアリング116、118により支持されたディスク回転軸146の軸線周りに回転駆動されることとなる。

【0081】次に、図15は、上記のようにして得られたセラミックボールをチェックバルブに適用した例を示すものである。このチェックバルブ200は、バルブ本体241内に流体（例えば液体）の入口部242と、通路本体244と、さらに出口部245とがこの順序で形成されており、全体として流体通路を形成している。セラミックボール243は、通路本体244内に配置されている。通路本体244はセラミックボールよりも大き

な内径を有する円筒面状の内面を有し、その軸線方向にボール243が往復動可能となっている。他方、通路本体244に連通する入口部242は、通路本体244よりも小径の円筒面状に形成され、その連通側の開口内縁はテーパ状の座面242aとされている。他方、出口部245は、セラミックボール243の流体流通方向への移動を阻止するストッパ部245a（ここでは、テーパ状の縮径部）を有するとともに、ストッパ部245aに止められたセラミックボール243との間に、流体の流通を許容するための空隙246が形成されるようになっている。なお、セラミックボール243は、ベアリング用セラミックボールほど表面の仕上げ精度は要求されないことから、焼結後未研磨のものあるいは寸法調整用の簡易な研磨加工を施した状態のものが使用される。

【0082】上記チェックバルブ200は、入口部242側から出口部245側に向けて流体が流れる場合は、セラミックボール243が出口部245側に向けて移動するが、ストッパ部245aに止められるので、隙間246を介して流体の流通が許容される。他方、出口部245側から入口部242側に向けて流体が逆流しようとした場合は、セラミックボール243は入口部242側に押し戻され、座面242aにおいて入口部242を塞ぐので、液体の流通が阻止される。

【0083】セラミックボール243として、最大空隙寸法を3 μ m以下とした本発明のジルコニア含有セラミックボールを使用することで耐久性に優れ、ビンや缶などに飲料を充填する設備など、高速高頻度に作動するチェックバルブに適用した場合でも、その寿命を長期にわたって維持することができる。

【0084】

【実験例】本発明の効果を確認するために、以下の実験を行った。まず、セラミック基質形成用の粉末（以下、基質粉末という）として、安定化成分としてイットリアを4.7重量%配合したジルコニア粉末（平均粒子径1 μ m、90%粒子径2.5 μ m、BET比表面積値10m²/g）を用意した。この粉末100重量部に溶媒としての純水50重量部と、適量の有機結合剤とを加えてアトライターミルにより30時間混合を行い、成形用素地粉末の泥漿を得た。泥漿は、図8に示す装置により成形用素地粉末とした。

【0085】次に、この成形用素地粉末を転動造粒することにより、直径約2.5mmの球状成形体を作製した（実施例）。比較のため、通常の金型成形により作製した球状成形体も用意した。得られた球状成形体は、大気中で温度1500℃にて5時間常圧焼成した。また、その後さらに、温度1500℃、圧力1500気圧のアルゴンガス雰囲気中にて2時間HIP処理したボールも合わせて作成した。焼成後のボールは、表面を、真球度が0.04 μ m、算術平均粗さが0.001 μ mとなるように精密研磨し、直径約2mmのベアリング用セラミッ

クボールとした。これを金属製の外輪と内輪との間に配置し、図13のようなベアリングを構成した。そして、その外輪にマイクロホン（ピックアップセンサ）を取り付け、さらに外輪を固定し、内輪を10000rpmにて回転させたときの、音の発生の有無を測定したところ、実施例品は異常がなかったが、比較例品は異音の発生が認められた。また、各ボールは、その中心を通る面にて切断し、これを鏡面研磨した後、走査型電子顕微鏡にて観察することにより、ボール表面から厚さ50 μ mの表層部領域に存在する空隙の、最大のものの寸法（最大空隙寸法）を測定した。その結果、実施例品は、常圧焼成のみを行ったもので2.0 μ m、HIP処理を行ったものは1.2 μ mとなっていた。さらに、寸法1 μ m以上の空隙の累積面積率は、常圧焼成のみを行ったもので0.8%、HIP処理を行ったものは0.5%となっていた。他方、比較例品は、最大空隙寸法が7 μ mであった。なお、図17は、（a）が実施例のHIP処理品、（b）が比較例品の断面の光学顕微鏡観察画像であり、画像中黒い点状に表れているのが空隙である（正方形の枠は、50 μ m \times 50 μ mの領域を示す）。比較例品の（b）では多数の大きな空隙が観察されるのに対し、実施例品の（a）では空隙がほとんど観察されないことがわかる。

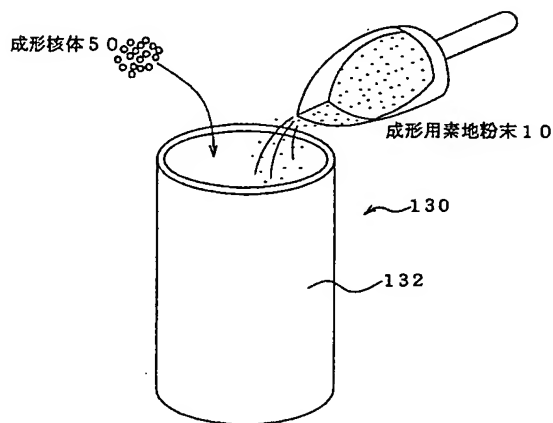
【図面の簡単な説明】

【図1】 転動造粒の工程説明図。

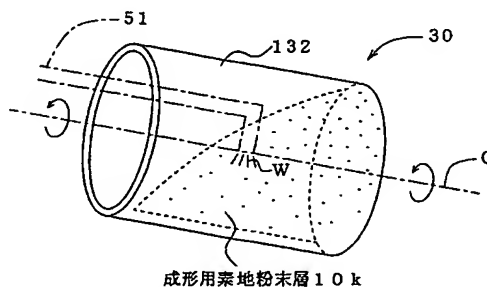
【図2】 図2に続く工程説明図。

【図3】 成形核体をいくつか例示して示す説明図。

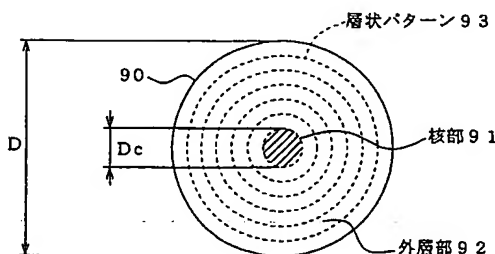
【図1】



【図2】



【図6】



【図4】 成形核体の製造方法をいくつか例示して示す説明図。

【図5】 転動造粒成形工程の進行過程を説明する図。

【図6】 転動造粒法により製造された球状セラミック焼結体の断面構造を示す模式図。

【図7】 相対累積度数の概念を示す説明図。

【図8】 成形用素地粉末の製造装置の一例を概念的に示す縦断面図。

【図9】 図1の装置の作用説明図

【図10】 図2に続く作用説明図。

【図11】 一次粒子径と二次粒子径との概念を説明する図。

【図12】 結晶粒子の寸法の定義を示す説明図。

【図13】 本発明のセラミックボールを用いたボールベアリングの模式図。

【図14】 図13のボールベアリングを用いたコンピュータ用ハードディスク駆動機構の一例を示す縦断面図。

【図15】 チェックバルブの一例を示す側面断面図及び正面図。

【図16】 空隙の寸法dの定義を示す説明図。

【図17】 実施例品及び比較例品の研磨断面の光学顕微鏡観察画像。

【符号の説明】

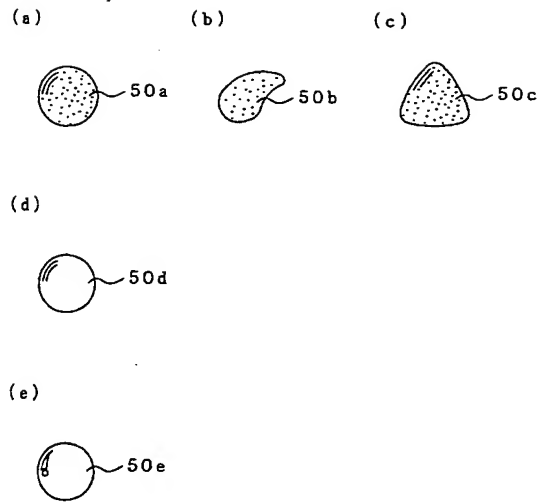
40, 116, 118 セラミックボールベアリング

43, 243 セラミックボール

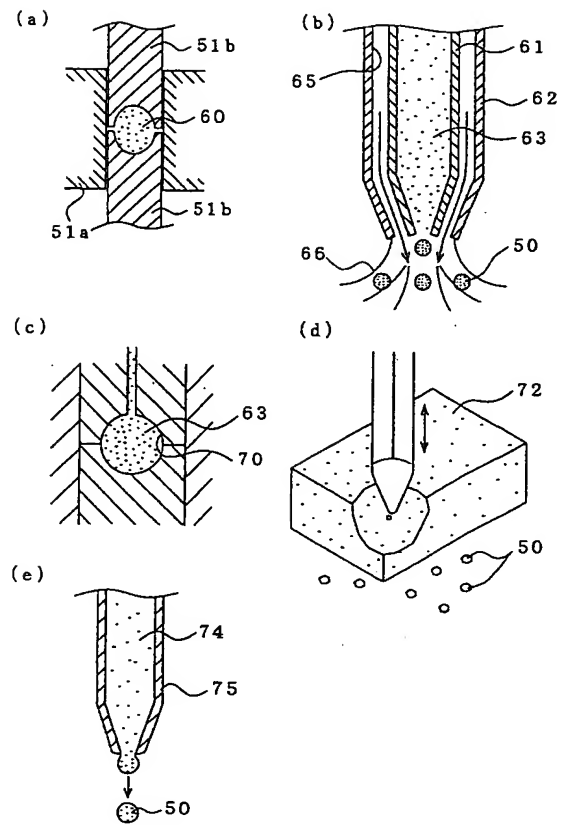
100 ハードディスク駆動機構

200 チェックバルブ

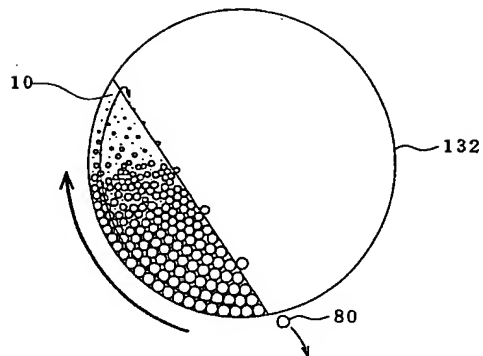
【図3】



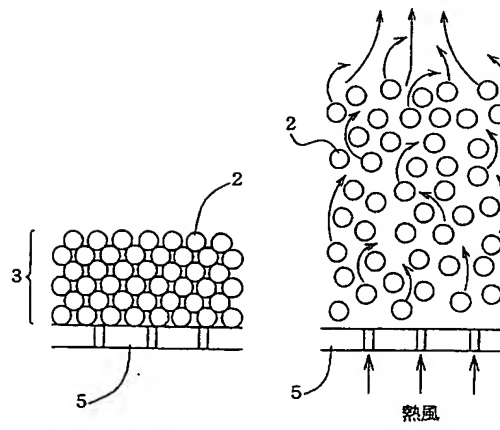
【図4】



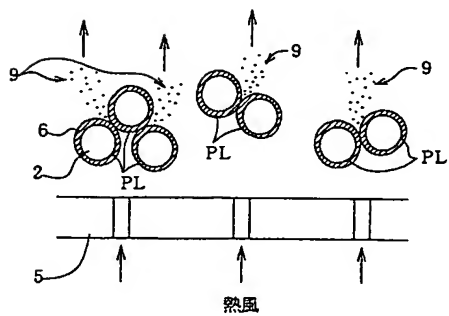
【図7】



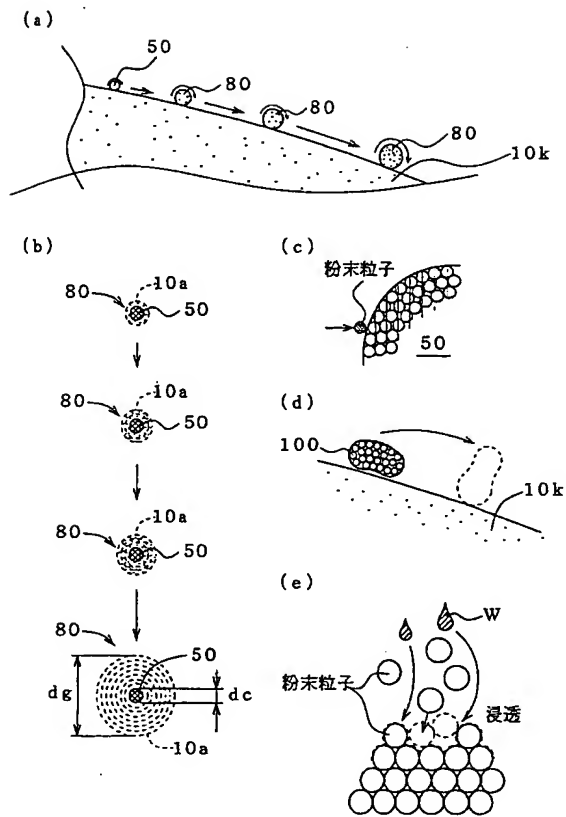
【図9】



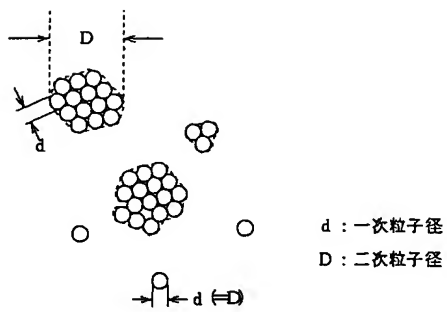
【図10】



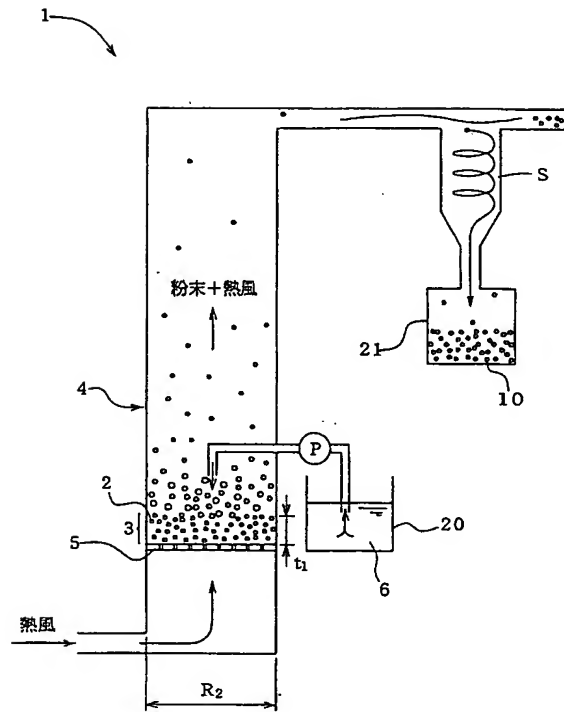
【図 5】



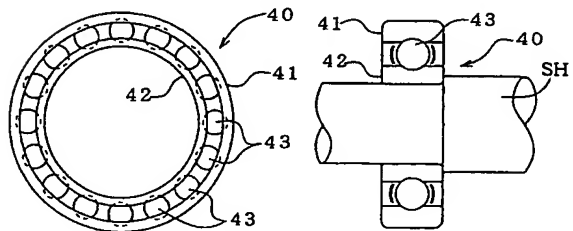
【図 11】



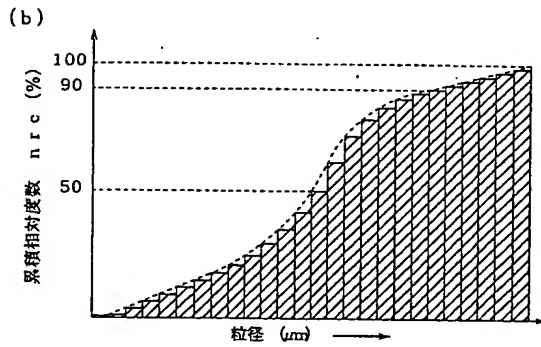
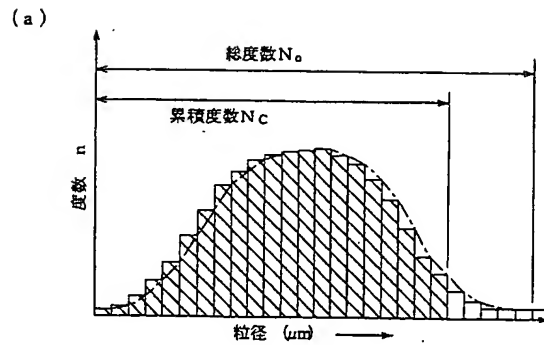
【図 8】



【図 13】



【図12】



$$\text{累積相対度数 } nrc = \frac{N_c}{N_o} \times 100 \%$$

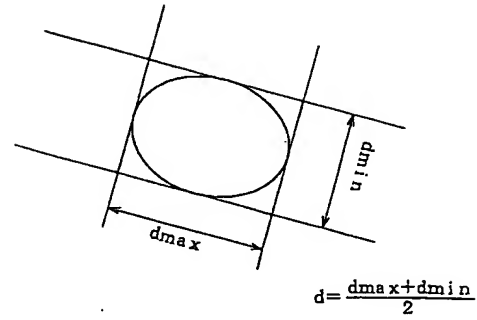
N_o : 総度数

N_c : 累積度数

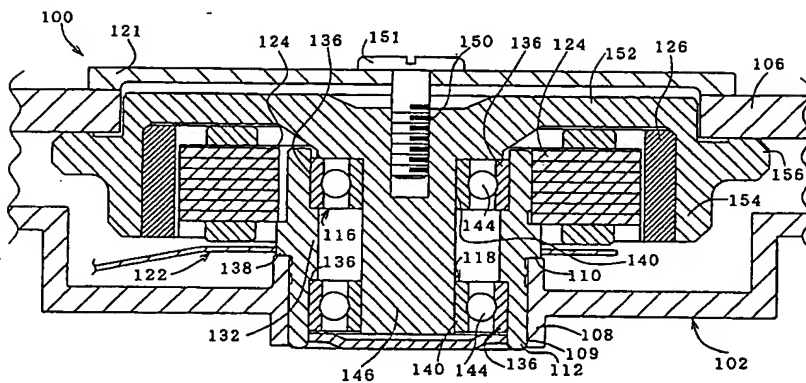
90%粒径 : nrc が 90% となる粒径値

50%粒径 : nrc が 50% となる粒径値

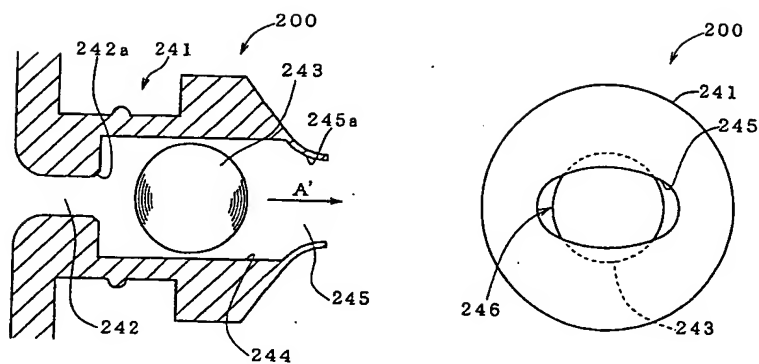
【図16】



【図14】

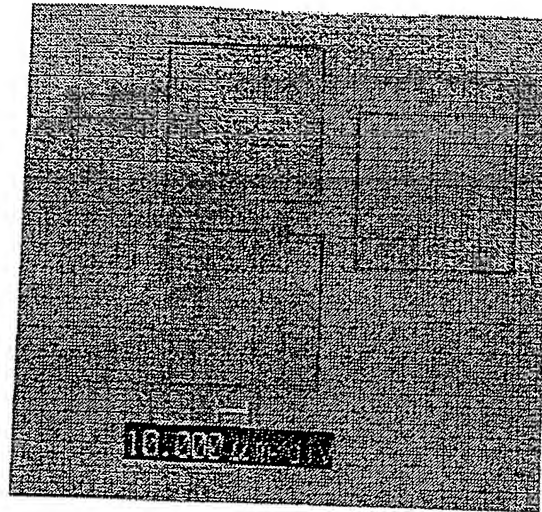


【図15】

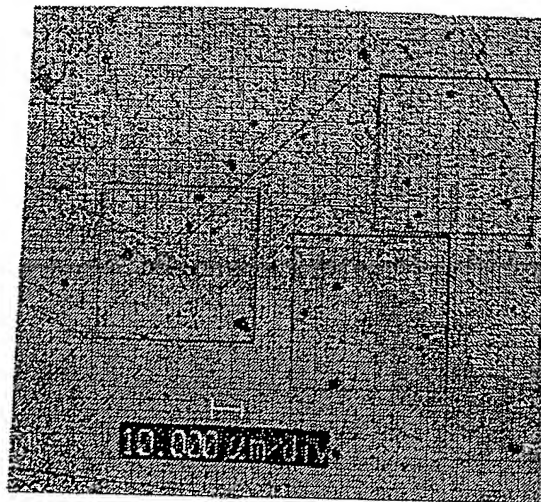


【図17】

(a)



(b)



フロントページの続き

Fターム(参考) 3H058 AA04 BB24 CA21 EE02 EE03
 3J101 AA02 BA10 EA42 FA31 GA24
 GA53
 4G031 AA03 AA04 AA07 AA08 AA11
 AA12 AA14 AA15 AA18 BA19
 CA01 CA07 GA01 GA12 GA15
 5D109 BB12 BB16 BB21 BB31